

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-66061

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 4/42

4/62

識別記号

庁内整理番号

2117-5H

C 2117-5H

④ 公開 昭和59年(1984)4月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ アルカリ亜鉛蓄電池の亜鉛極

⑦ 発明者 村上修三

守口市京阪本通2丁目18番地三  
洋電機株式会社内

① 特 願 昭57-177162

② 出 願 昭57(1982)10月7日

⑧ 出 願 人 三洋電機株式会社

③ 発明者 古川修弘

守口市京阪本通2丁目18番地

守口市京阪本通2丁目18番地三

⑨ 代理人 弁理士 佐野静夫

洋電機株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

1. 発明の名称 アルカリ亜鉛蓄電池の亜鉛極

2. 特許請求の範囲

(1) 0.1～0.5 μ の粒径を有する酸化亜鉛粉末及び1～6 μ の粒径を有する金属亜鉛粉末を主成分とし、アルカリ土類金属のケイ酸塩を含有してなるアルカリ亜鉛蓄電池の亜鉛極。

B. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は正極活物質として酸化銀、酸化ニッケルなどを用い、電解液としてアルカリ溶液を用いるアルカリ蓄電池に適用することができる亜鉛極に関する。

〔従来技術〕

従来より負極に金属亜鉛を活物質として用いたアルカリ亜鉛蓄電池は、亜鉛が安価であり、アルカリ電解液中でカドミウム極に比べて単な地位を有することから、エネルギー密度が高く、且公害の心配が少ないことから、多くの実用化検討がなされてきた。

ところが、充放電サイクル途中における亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡現象が起るため信頼性に欠けること及び充放電サイクルによる亜鉛極の変形が著しいために長期のサイクル寿命が得られてくこと等の欠点がある。この原因は亜鉛がアルカリ電解液中に可溶する電極であることに起因している。特に亜鉛のデンドライトの生長によるセパレータ貫通の正負極間の内部短絡は防ぎ切れない問題である。この点を少しでも改善するために、電解液を規制することが考えられる。即ち遊離の電解液をなくし、亜鉛極の溶解を極力抑える様にして放電生成物である亜鉛酸イオン ( $Zn(OH)^{2-}$ ) を、電極界面の近傍に止まらせ、次の充電時に元の位置に出来る限り均一に電着せしめんとするものである。この改善案はサイクル寿命を大巾に引き延ばすことが可能であるが、負極活物質の中に金属亜鉛の粗大な粒子が混入されていると、この粗大粒子が核となり、亜鉛の結晶が生長し易くサイクル途中での正負極間内部短絡を起し易い問題は解決されない。また低温

での高率放電特性を高めるには、活物質の金属亜鉛は、粗大粒子より微小粒子を用いる方が電流密度が小さくなり、高率放電が可能となる。

而して、亜鉛活物質として金属亜鉛と酸化亜鉛の混合物を使用することが知られている。しかし従来から使用される金属亜鉛は、数十 $\mu$ 乃至数百 $\mu$ の粒径であり、一方酸化亜鉛は十分の数十 $\mu$ の粒径であり、金属亜鉛に比し2乃至3桁小さい粒径である。このように従来の金属亜鉛の粒径が酸化亜鉛の粒径に比し特に大きいことにより次の欠点がある。即ち第1に、粒径の大ききの差が2乃至3桁と大きいため、金属亜鉛と酸化亜鉛が均一に混合しない。第2に、粒径が大きいため同量の金属亜鉛を混入しても、粒子数が少なく電析の核となる数が少ないので、放電生成物である亜鉛酸イオンが次の充電時に元の位置に電着し難くなる。第3に、元々の金属亜鉛の粒径が大きいため、デンドライン発生の核となる粗大粒子亜鉛に早くなる。

そこで活物質である金属亜鉛と酸化亜鉛の粒径

類金属のケイ酸塩を含有することにより、亜鉛極内の電解液不足箇所の発生を少なくしてサイクル寿命をより一層向上せんとするものである。

#### 〔発明の構成〕

本発明による亜鉛極は、0.1～0.5 $\mu$ の粒径を有する酸化亜鉛粉末及び1～6 $\mu$ の粒径を有する金属亜鉛粉末を主成分とし、アルカリ土類金属のケイ酸塩を含有してなるものである。

この構成から明らかなように本発明で使用される金属亜鉛粉末の粒径は1～6 $\mu$ のものであり、従来使用されている金属亜鉛粉末の粒径数十乃至数百 $\mu$ に比し、きわめて小径である。

従来の金属亜鉛粉末は、還元雰囲気中で金属亜鉛を一旦溶解してノズルから噴霧状に吹き飛ばして製造されるものである。これに対し、本発明で使用される金属亜鉛粉末は、還元雰囲気中で金属亜鉛を溶解した後蒸発させ、それを凝縮したものである。本発明で使用される金属亜鉛粉末と従来から使用されている金属亜鉛粉末の比較表を下表に示す。

を規制することが考えられる。即ち粒径の規制により、充放電サイクルによる活物質の結晶性の粗大化を防止すると共に極板の変形を抑制し、且容量減少を減少せし、飛散サイクル寿命の向上を期すことが考えられる。

ところがより長期にわたり使用していると、粒径を規制した亜鉛微粒子が徐々に粗大化して高密度化するようになり、亜鉛電析の核となるべき亜鉛微粒子が減少する。このため電析が不均一となり、亜鉛極の作用有効面積が減少して多孔度が減少し、亜鉛極内部への電解液の拡散が困難になる。従って電解液不足箇所が生じ、その箇所における不動態化を惹起し、より長期にわたる充放電サイクルに耐えられなくなる。

#### 〔発明の目的〕

本発明はかかる点に鑑み発明されたものにして、活物質である金属亜鉛及び酸化亜鉛の粒径を規制することにより、金属亜鉛及び酸化亜鉛の均一混合を可能にすると共に亜鉛電析による結晶性の粗大化を避らせ、また保液性のよいアルカリ土

金属亜鉛粉末	本発明使用のもの	従来使用のもの
粒 径 ( $\mu$ )	1～6	40～300
形 状	球	種々
表 面	滑らか	凹凸

#### 〔実施例〕

以下本発明の実施例を説明する。

##### (1) 第1実施例

粒径0.1～0.5 $\mu$ の酸化亜鉛粉末73重量%、粒径1～6 $\mu$ 平均約2 $\mu$ の金属亜鉛粉末10重量%、酸化水素2重量%及びケイ酸カルシウム10重量%を混合した混合粉末物に、ポリテトラフルオロエチレンのディスパーション(濃度60%)5重量%及び水50重量%を加え、剪断刀を与えつつ攪拌する。得られた凝縮物を圧延ローラにより1.0mmの厚みに圧延したペーストシートを陰極基体の両面に当接し、圧延圧着して厚み1.5mmの亜鉛極を得る。

この亜鉛極と周知の焼結式ニッケル板とを組み合せ、アルカリ電解液を用いてニッケル-亜鉛蓄電

池(A)を作成した。第1図はこの蓄電池(A)の断面図である。この図面において、(1)は亜鉛極、(2)はニッケル極、(3)はセパレータ、(4)は保液層、(5)は電槽、(6)は電液流、(7)(8)は正負極端子である。

#### (イ) 第2実施例

第1実施例においてケイ酸カルシウムの代わりに、同重量%のケイ酸マグネシウムを使用して亜鉛極を作成し、その亜鉛極を使用して第1実施例と同様の蓄電池(B)を作成した。

#### (ロ) 第3実施例

第1実施例においてケイ酸カルシウムの代わりに、同重量%のケイ酸バリウムを使用して亜鉛極を作成し、その亜鉛極を使用して第1実施例と同様の蓄電池(C)を作成した。

#### (ハ) 第1比較例

第1実施例において、アルカリ土類金属のケイ酸塩を含有せず、ケイ酸カルシウムの重量%分だけ酸化亜鉛粉末を増量した亜鉛極を作成し、この亜鉛極を用いて比較電池(D)を作成した。

#### (ニ) 第2比較例

(2) 金属亜鉛粉末の粒径が小さいため、同じ電圧における粒子数が多く、亜鉛電析の核となる金属亜鉛が均一に亜鉛極に分布するので、電析亜鉛も均一になり易い。

(3) 金属亜鉛粒子が小さいため、デンドライト発生の際となる粗大粒子亜鉛に成長するには、長い時間が必要となり、粗大粒子化が遅れる。

(4) 金属亜鉛の粒子形状が球形なため、亜鉛粒子形状が均一でありその粗大化が起りにくい。

(5) アルカリ土類金属のケイ酸塩は、アルカリ電解液に不溶性であると共に電解液保持性が優れるため、亜鉛極内の電解液不足箇所の発生を抑制し、不動層化を抑制する。

尚、アルカリ土類金属の含有割合は、3重量%以下では添加効果がなく、また15重量%以上では、含液量が多くなりすぎると共に活物質の充填率が減少することになり好ましくない。

#### (発明の効果)

以上の如く本発明によれば、粒径の規制により金属亜鉛及び酸化亜鉛の均一混合を可能とする

第1比較例において、粒径1~6 $\mu$ 、平均2 $\mu$ の金属亜鉛粉末に代って、従来から使用されている200 $\mu$ 程度の粒径を有する金属亜鉛粉末を用いて亜鉛極を作成し、この亜鉛極を用いて比較電池(E)を作成した。

第2図は本発明による亜鉛極を用いた蓄電池(A)(B)(C)と比較電池(D)(E)の充放電サイクル特性図である。その充放電条件は、150mAで5時間充した後、150mAで電池電圧が1.2Vに達するまで放電するものである。第2図は放電容量として初期容量を100として示す。

第2図より本発明による亜鉛極を用いた蓄電池(A)(B)(C)のサイクル特性が比較電池(D)(E)のサイクル特性に比し改善されることがわかる。

この改善理由として次の点が考えられる。

(1) 酸化亜鉛粉末と金属亜鉛粉末を結着剤と共に混練する時、酸化亜鉛粒子と金属亜鉛粒子の粒径の差が従来の場合に比し少くなるため、より均一な混練が可能であり、均質に混合した亜鉛極になる。

と共に亜鉛電析による結晶性の粗大化を遅らせ、また保液性のよいアルカリ土類金属のケイ酸塩を含有することにより、亜鉛極内の電解液不足箇所の発生を少なくしてサイクル寿命をより一層向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

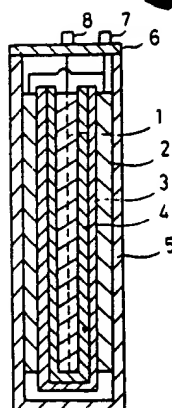
第1図は本発明による亜鉛極の一実施例を用いたアルカリ亜鉛蓄電池の断面図、第2図は本発明による亜鉛極を用いた蓄電池と比較電池のサイクル特性図である。

出願人 三洋電機株式会社

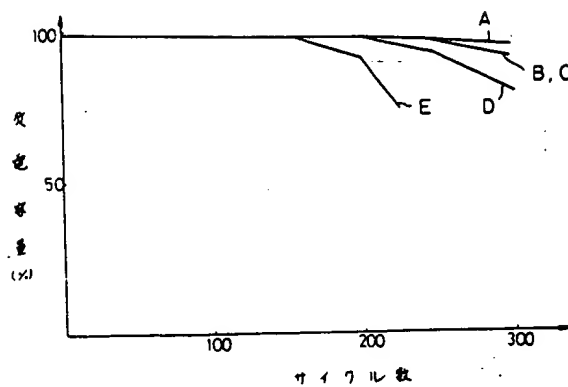
代理人 弁護士 佐野 静夫



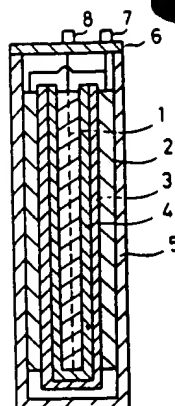
第1図



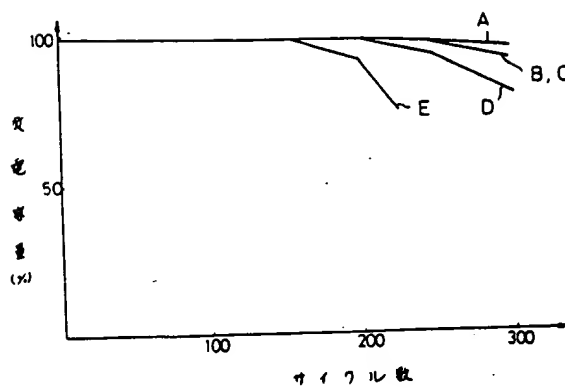
第2図



第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**